

螺环单体的合成、聚合及与环氧树脂的固化反应

袁金颖*

潘才元 白如科

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥)

摘 要 合成了新螺环原碳酸酯单体: 3, 9-二(对甲氧基苄基)-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5]十一烷。以 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 为催化剂, 实现了其阳离子聚合。聚合产物的 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR 及元素分析均表明发生了双开环聚合反应。探讨了其聚合历程。用 DSC 和 IR 跟踪环氧树脂及其与螺环单体混合后的固化反应过程, 研究了固化剂、反应条件对固化反应的影响。

关键词 螺环原碳酸酯, 阳离子聚合, 双开环聚合反应, 环氧树脂, 固化反应

自 Bailey 发现螺环化合物, 诸如螺环原碳酸酯类、螺环原酸酯类在发生开环聚合反应时伴随体积膨胀以来, 已进行了大量有关螺环单体的合成及聚合的研究^[1~5]。应用这类单体对环氧树脂进行改性也已见诸报道^[2~5]。鉴于对材料结构和性能的影响, 有必要对环氧树脂-螺环化合物-固化剂体系的固化反应进行系统研究。为此, 本文合成了新螺环化合物 3, 9-二(对甲氧基苄基)-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5]十一烷(1), 研究其阳离子聚合反应及其与环氧树脂的固化反应。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氟化硼单乙胺为 Aldrich 化学公司产品; 三氟化硼-邻苯二胺络合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OPDA}$)由三氟化硼乙醚溶液和邻苯二胺络合后, 再经纯化制成; 816 双酚 A 型环氧树脂(E-51)是无锡树脂厂产品, 环氧值为 0.48 ~ 0.54; 2-对甲氧基苄基-1, 3-丙二醇由对甲氧基苄基丙二酸二乙酯在无水乙醚中经氢化锂铝还原制得; 二正丁基氧化锡, 未经纯化直接使用; 所用溶剂均为分析纯。

所用仪器有: Mettler FP-61 熔点仪, 岛津 IR-440 红外光谱仪, EM-360L 和 FT-90 核磁共振分析仪, PE-240C 元素分析仪以及抚顺仪器仪表厂生产的 QX-08 型气相渗透仪。

1.2 3, 9-二(对甲氧基苄基)-1, 5, 7, 11-四氧杂螺环[5, 5]十一烷 1 的合成

将 2-对甲氧基苄基-1, 3-丙二醇(19.6 g, 0.1 mol)、二正丁基氧化锡(26.6 g, 0.1 mol)和甲苯(150 mL)加入三口瓶中, 搅拌下回流反应 12 h。反应液冷至室温后滴加 CS_2 (8 mL), 再缓慢升温至 100 反应 12 h。减压蒸除低沸物后得粘稠液体, 用正庚烷洗涤, 以甲苯(50 mL)重结晶, 得白色固体(16.6 g, 产率 83%)。熔点 134 。

1.3 螺环单体的均聚合

1 的二氯乙烷溶液(0.5 mol/L), 以 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 为催化剂, 于不同温度下聚合 24 h。滴入苯使聚合物沉淀出来, 产物经多次沉淀提纯。

1.4 固化反应的跟踪

不同重量配比的螺环单体和环氧树脂均匀混合后, 加入三氟化硼单乙胺或 $\text{BF}_3 \cdot \text{OPDA}$

(树脂重量的 3%), 搅匀. 于真空干燥器内减压 2 h. 称取 5~10 mg 树脂样品于铝坩埚内, 封好后置于样品池中, 以 10 /min 的升温速率, 在 Perkin-Elmer DSC-2C 测试仪上跟踪固化反应.

1.5 环氧基团转化率的测定

将配好的树脂样品均匀地涂在两片溴化钾盐片间, 于 140 的烘箱中固化 4 h. 分别测试固化前后的红外光谱.

2 结果与讨论

2.1 螺环单体的合成

单体的结构由 IR、¹H NMR 和元素分析确定. IR $\nu_{\max}$ 1220 cm⁻¹ (螺环特征峰); ¹H NMR δ : 6.6~7.2 (8H, 苯环), 3.5~3.9 (8H, —CH₂O—), 3.6 (6H, CH₃O—), 3.4 (2H, <CH—), 2.3~2.6 (4H, —CH₂ph—); 元素分析 C₂₃H₂₈O₆ 测定值(计算值, %): C 68.89(69.01), H 7.10(7.04).

2.2 单体 1 的阳离子开环聚合

以 1,2-二氯乙烷为溶剂, BF₃·OEt₂ 为催化剂进行了单体 1 的溶液聚合. 聚合反应条件和结果列于表 1. 聚合物的 ¹³C NMR、¹H NMR 见图 1、2. 元素分析(C₂₃H₂₈O₆)_n 测定值(计算值, %): C 68.59(69.01), H 7.21(7.04).

表 1 螺环单体阳离子聚合条件及结果*

螺环单体/g	二氯乙烷/mL	BF ₃ ·OEt ₂ /%	温度/	产率/%	<i>M_n</i> /10 ³
0.995	6	2	0	10	7.0
1.112	7	4	0	18	6.1
1.030	6	6	0	25	4.0
0.986	6	2	30	10	6.7
0.993	6	4	30	21	4.0
1.052	6	6	30	33	3.4
1.033	6	2	80	23	4.5
1.042	6	4	80	36	3.9
1.019	6	6	80	43	3.3

* BF₃·OEt₂ 的用量以螺环单体的质量分数计.

3, 9 位上的取代基降低了螺环单体的聚合反应活性, 使产率较低. 催化剂用量相同时, 随聚合温度提高产率增加, 但聚合物相对分子量却下降, 说明阳离子开环聚合的活化能是正值.

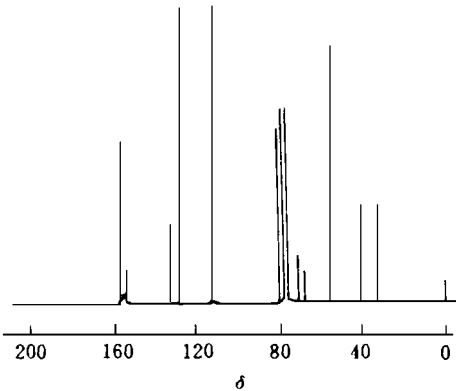


图 1 聚合物的¹³C NMR 谱

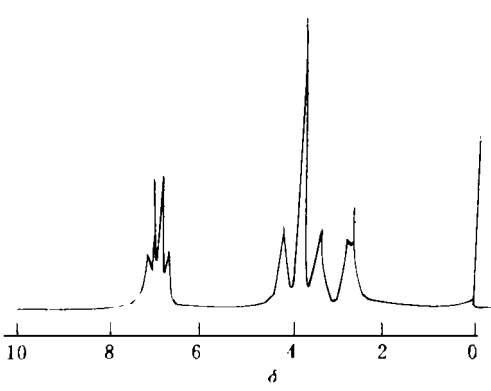


图 2 聚合物的¹H NMR 谱

环氧树脂和螺环单体的共聚有利。同时,表 2 显示当固化体系中单体 1 含量增加时, T_{max} 略有升高,这也说明了螺环单体的开环活化能比环氧基团高。

所以,当温度较低时,固化反应主要在环氧基团之间进行。单体 1 的聚合主要发生在环氧树脂网络基本形成之后。单体 1 可与网络中游离的环氧基团反应形成支链或交联,也可能均聚形成互穿网络。当固化反应在较高温度下进行,二者的共聚反应较易进行,网络形成后只剩余少量的单体 1,其均聚的可能性就较小,但由于共聚仍形成支链和交联结构。

无论哪种情况,网络中的孤立环氧基团都将减少。因为未反应的单体 1 分子迁移活性大,易于进攻孤立的环氧基团,与之共聚,所以螺环单体 1 的加入应使环氧基团的转化率提高。IR 测试结果证实了这一推测。固化过程中环氧基团的转化率可用 $\alpha = (Y_0 - Y_t) / Y_0$ 计算^[7,8], $Y = A_{913} / A_{1610}$, A_{913} 和 A_{1610} 分别为 913 cm^{-1} 处的环氧基团特征吸收峰高和 1610 cm^{-1} 处的苯环骨架振动吸收峰高,下标 0 和 t 分别代表固化起始时间和 t 时刻。当 1 的重量分数(%) 为 0、5、10、15、20、25 时,转化率(%) 分别为 42.3、45.4、46.1、47.9、50.2、55.3。

参 考 文 献

- 1 Bailey W J, Sun R L. *Amer Chem Soc Div Polym Chem Prepr*, 1972; **13**(1): 400
- 2 潘才元. 膨胀聚合反应及其应用. 成都: 四川教育出版社, 1988: 94
- 3 He Pingsheng, Zhou Zhiqiang, Pan Caiyuan *et al.* *J Mater Sci*, 1989; **24**: 1528
- 4 Piggott M R, Bailey W J. *Sample Quarterly*, 1984; **7**: 31
- 5 周志强, 何平笙, 潘才元等. 工程塑料应用, 1989; **3**: 31
- 6 Dannenberg H, Harp W R. *Analyst Chem*, 1956; **28**: 26
- 7 Feazel C E, Verchot E A. *J Polym Sci*, 1957; **25**: 351

Synthesis, Cationic Polymerization and Curing Reaction with Epoxy Resin of a New Spiro Ortho Carbonate

Yuan Jinying*

(College of Chemical Engineering, University of Technology of Hefei, Hefei 230009)

Pan Caiyuan, Bai Ruke

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract A new spiro ortho carbonate 3,9-di(*p*-methoxybenzyl)-1,5,7,11-tetroxaspiro[5,5]undecane(**1**) was prepared. Its cationic polymerization was carried out. The ^1H NMR, ^{13}C NMR and IR data as well as elemental analysis of the obtained polymers indicated that it underwent double ring-opening polymerization. The polymerization mechanism was discussed. DSC and IR were used to trace the curing process of epoxy resin with or without this monomer. The effects of curing agent and curing condition on curing reaction were investigated.

Keywords spiro ortho carbonate, cationic polymerization, double ring-opening polymerization, epoxy resin, curing reaction